

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 628 253

(21) N° d'enregistrement national :

89 02681

(51) Int Cl⁴ : G 21 C 7/10, 7/24.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 1^{er} mars 1989.

(71) Demandeur(s) : Société dite : KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA. — JP.

(30) Priorité : JP, 1^{er} mars 1988, n° 63-045807.

(72) Inventeur(s) : Emiko Higashinakagawa ; Ritsuo Yoshioka ; Kanemitsu Sato ; Junko Kawashima.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 8 septembre 1989.

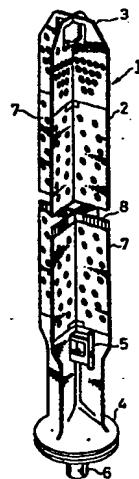
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Barre de commande en alliage Hf-Zr pour réacteur nucléaire.

(57) La barre de commande pour réacteur nucléaire selon l'invention comprend au moins un élément de structure 2, 7, 8 fait d'un alliage consistant essentiellement en 5 à 50 % en poids de hafnium, au moins un ingrédient choisi parmi 0,1 à 5 % en poids de fer, 0,1 à 5 % en poids de nickel, 0,1 à 3 % en poids de chrome, 0,1 à 2 % en poids de niobium et 0,1 à 2 % en poids de molybdène et pratiquement le reste de zirconium.



FR 2 628 253 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne une barre de commande fabriquée en un alliage Hf-Zr pour l'utilisation dans un réacteur nucléaire.

On a utilisé antérieurement comme barre de commande pour réacteur nucléaire un tube d'acier inoxydable ou un tube d'alliage de zirconium (Zr) rempli de poudre de carbure de bore (B_4C) ou analogue comme matière absorbant les neutrons. Cependant, récemment, on utilise également le hafnium (Hf) pour un absorbeur de neutrons de la barre de commande en raison de sa section efficace élevée d'absorption des neutrons, de sa résistance supérieure contre la corrosion par l'atmosphère d'un réacteur nucléaire et de ses propriétés mécaniques suffisantes comme matériau de structure.

Diverses tentatives ont été proposées. Par exemple, comme décrit dans la description de brevet japonais mise à l'Inspection du Public n° 60-257 391, on utilise un alliage de Hf contenant 3,3 % en poids de Zr pour fabriquer des barres de commande afin d'améliorer encore leur résistance à la corrosion et leur capacité d'absorption lorsque la température s'élève dans l'atmosphère d'utilisation. Dans la description de brevet japonais mise à l'Inspection du Public n° 60-170 790, on développe des barres de commande faites de Hf contenant du B_4C . Dans les publications de brevets japonais n° 62-39 222 et 62-39 223, on décrit des barres de commande faites en un alliage de Hf contenant au moins 60 % en poids de Hf et au plus 40 % en poids des autres ingrédients. Cependant, le poids spécifique de Hf lui-même est grand et l'utilisation d'une grande quantité de Hf entraîne une cause de surpoids des barres de commande. En outre, dans ce cas, on ne peut pas toujours obtenir une capacité d'absorption des neutrons et une résistance à la corrosion des barres de commande suffisantes dans la pratique.

En conséquence, la présente invention a pour objet de proposer une barre de commande en alliage Hf-Zr ayant une capacité d'absorption des neutrons et une résistance à la corrosion suffisantes et un faible poids.

Selon un aspect de l'invention, on propose une barre de commande comprenant au moins un élément de structure fait en un alliage qui consiste essentiellement en 5 à 50 % en poids de

hafnium, au moins un ingrédient choisi parmi 0,1 à 5 % en poids de fer, 0,1 à 5 % en poids de nickel, 0,1 à 3 % en poids de chrome, 0,1 à 2 % en poids de niobium et 0,1 à 2 % en poids de molybdène et pratiquement le reste de zirconium.

05 Les objets, caractéristiques et avantages ci-dessus et autres de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit de ses modes de mise en oeuvre préférés en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

10 la figure 1 est une vue en perspective, partiellement éclatée, d'un mode de mise en oeuvre d'une barre de commande selon la présente invention ;

La figure 2 est une vue en perspective fragmentaire agrandie de la barre de commande de la figure 1, et

15 la figure 3 est une vue en perspective fragmentaire agrandie d'un autre mode de mise en oeuvre d'une barre de commande selon la présente invention.

Dans la figure 1, est représenté un mode de mise en oeuvre d'une barre de commande 1 pour l'utilisation dans un réacteur nucléaire. La barre de commande 1 comprend une gaine longitudinale 2 ayant une section droite en croix dans la portion centrale, une poignée de suspension 3 dans le haut et un limiteur de vitesse 4 dans le bas. Une poignée de démontage 5 est disposée dans la portion terminale inférieure de la gaine 2 et un manchon de couplage 6 est fixé dans le bas du limiteur de vitesse 4. La gaine 2 comprend quatre lames 7 ayant une forme tubulaire aplatie, dans lesquelles sont alignés plusieurs tubes absorbeurs 8 destinés à contenir une matière absorbant les neutrons telle que la poudre de B_4C , comme indiqué à la figure 2.

30 Dans la figure 3, est représenté un autre mode de mise en oeuvre de la gaine 2 comprenant quatre lames 17 ayant une forme de bloc et plusieurs trous 18, pour contenir la matière absorbant les neutrons, sont formés dans les lames 17 dans une direction perpendiculaire à l'axe longitudinal de la barre de commande 1. Les trous 18 sont fermés à la périphérie extérieure de la lame 17 par des bouchons 19.

Selon la présente invention, la barre de commande comprend au moins un élément de structure tel que la gaine, les lames et/ou les tubes absorbeurs et il est constitué d'un alliage hafnium-zirconium (Hf-Zr) consistant essentiellement en 5 à 50 % en poids de Hf, au moins un ingrédient choisi parmi 0,1 à 5 % en poids de fer (Fe), 0,1 à 5 % en poids de nickel (Ni), 0,1 à 3 % en poids de chrome (Cr), 0,1 à 2 % en poids de niobium (Nb) et 0,1 à 2 % en poids de molybdène (Mo) et pratiquement le reste de Zr. Cet alliage Hf-Zr peut également contenir au moins un ingrédient choisi parmi 0,1 à 3 % en poids d'étain (Sn) et 0,05 à 1 % en poids de silicium (Si).

Le poids spécifique de 13 g/ml de Hf est supérieur au poids spécifique de 6,5 g/ml de Zr et Hf peut être dissous en toute proportion dans Zr pour obtenir une solution solide. Lorsque la solution solide Hf-Zr est utilisée dans les éléments de structure, leur poids peut être réduit. En outre, en ajustant le rapport de composition de l'alliage Hf-Zr, on peut commander de manière appropriée sa capacité d'absorption des neutrons. Hf possède une capacité de commande d'absorption des neutrons et une résistance à la corrosion supérieures pendant une longue durée dans l'eau du réacteur nucléaire. Cependant, la résistance à la corrosion de l'alliage Hf-Zr est ordinairement abaissée. Selon la présente invention, la résistance à la corrosion de l'alliage Hf-Zr est fortement améliorée par addition des autres ingrédients décrits ci-dessus.

En ce qui concerne la teneur en Hf dans l'alliage, lorsqu'elle est inférieure à 5 % en poids, la capacité d'absorption des neutrons et la capacité de commande de l'alliage sont insuffisantes et lorsqu'elle est supérieure à 50 % en poids, les éléments de structure deviennent trop lourds. En conséquence, elle est de préférence dans la pratique dans une gamme de 15 à 40 % en poids.

Les ingrédients Fe, Ni, Cr, Nb et Mo agissent pour améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage Hf-Zr. Les éléments Fe, Ni et Cr réagissent avec Hf, Zr et ainsi de suite pour produire des composés intermétalliques qui améliorent la résistance à la corrosion de l'alliage. Lorsque les teneurs en Fe, Ni et Cr

sont inférieures à 0,1 % en poids, la résistance à la corrosion n'est pas attendue et lorsque celles-ci sont supérieures à 5 %, 5 % et 3 % en poids, respectivement, la résistance à l'alliage devient trop élevée et ses propriétés de façonnage sont abaissées. Donc,
05 dans la pratique, les teneurs en Fe, Ni et Cr sont de préférence dans les gammes de 0,1 à 2,5 %, 0,1 à 2,5 % et 0,1 à 2 % en poids, respectivement.

Les ingrédients Nb et Mo servent à provoquer la formation de structures β ou de structures cubiques à faces centrées de Hf et Zr, qui possèdent une résistance à la corrosion spécialement supérieure. Donc, par addition de Nb et Mo dans l'alliage, sa résistance à la corrosion est remarquablement améliorée dans l'eau à température élevée et sous pression élevée. Lorsque les teneurs en Nb et Mo sont inférieures à 0,1 % en poids, la résistance à la corrosion n'est pas améliorée et lorsque celles-ci sont supérieures à 2 % en poids, la résistance à l'alliage devient trop élevée et ses propriétés de façonnage sont détériorées. Donc, dans la pratique, les teneurs en Nb et Mo sont de préférence dans une gamme de 0,2 à 1,0 % en poids.
10
15

En outre, en ajoutant une faible quantité de Sn dans l'alliage, on améliore sa résistance mécanique. Lorsque la teneur en Sn est inférieure à 0,1 % en poids, on n'obtient pas de résultat efficace et lorsqu'elle est supérieure à 3 % en poids, la résistance à la corrosion est abaissée. Dans la pratique, elle est de préférence dans la gamme de 0,1 à 1,5 % en poids. L'élément Si sert à uniformiser la dispersion des autres ingrédients contenus dans l'alliage. Lorsque la teneur en Si est extérieure à la gamme de 0,05 à 1 % en poids, on n'obtient pas de résultat efficace et en conséquence, dans la pratique, elle est de préférence dans la gamme de 0,05 à 0,2 % en poids.
20
25
30

La barre de commande de la présente invention comprenant au moins un élément de structure peut être faite de l'alliage Hf-Zr décrit ci-dessus. Dans ce cas, la capacité d'absorption des neutrons de la barre de commande est un peu abaissée par rapport à la barre de commande classique, mais on obtient une résistance à la corrosion supérieure et la capacité d'absorption des neutrons
35

et la résistance à la corrosion stables de la barre de commande peuvent être conservées pendant une durée extrêmement longue sans provoquer de changement au cours du temps dans la barre de commande. La barre de commande de la présente invention peut être munie de portions d'espaces telles que des creux et des trous qui sont remplis avec la matière absorbant les neutrons telle que la poudre de B_4C . Dans ce cas, comme les éléments de structure faits en alliage Hf-Zr de la présente invention ont une capacité d'absorption des neutrons supérieure, la capacité d'absorption des neutrons de la barre de commande peut être fortement améliorée, en comparaison avec la barre de commande classique et la résistance à la corrosion de la barre de commande peut être nettement améliorée. Dans ce mode de mise en oeuvre, les éléments de structure comprennent des éléments de tubes, des éléments de blocs ayant des portions creuses ou des trous et ainsi de suite.

On décrit en détail ci-après des exemples de la présente invention.

Exemple 1

On a fait fondre 30 % en poids de Hf, 0,8 % en poids de Ni, 1,2 % en poids de Fe, 0,5 % en poids de Nb et le reste de Zr et on a mis en oeuvre le forgeage de durcissement, le laminage à chaud et le laminage à froid du matériau fondu par recuit à plusieurs reprises pour obtenir des tubes absorbeurs ayant un diamètre extérieur de 4,8 mm et un diamètre intérieur de 4,0 mm, respectivement. On a rempli les tubes absorbeurs avec une poudre de B_4C et ensuite on les a fixés dans une gaine pour obtenir une barre de commande comme indiqué dans les figures 1 et 2.

Exemple 2

On a fait fondre 25 % en poids de Hf, 0,1 % en poids de Ni, 0,5 % en poids de Cr, 1,0 % en poids de Nb, 0,1 % en poids de Mo, 0,1 % en poids de Si et le reste de Zr pour produire des éléments de blocs de 100 mm x 400 mm x 8 mm et on a formé plusieurs trous d'un diamètre de 6 mm à intervalles de 8 mm dans l'épaisseur parallèlement à leurs surfaces. On a rempli les trous avec une

poudre de B₄C pour obtenir une barre de commande comme indiqué à la figure 3.

Exemple 3

05 On a obtenu des tubes absorbeurs à partir de 50 % en poids de Hf, 0,1 % en poids de Si, 1,5 % en poids de Nb et le reste de Zr et on a obtenu une barre de commande de la même manière qu'à l'exemple 1.

10 Exemple 4

On a obtenu des éléments de blocs à partir de 30 % en poids de Hf, 2,0 % en poids de Fe, 2 % en poids de Sn et le reste de Zr et on a obtenu une barre de commande de la même manière qu'à l'exemple 2.

15 Exemple 5

On a obtenu des éléments de blocs à partir de 30 % en poids de Hf, 1,0 % en poids de Nb, 0,5 % en poids de Mo et le reste de Zr et on a obtenu une barre de commande de la même manière qu'à l'exemple 2.

Exemple 6

On a obtenu des tubes absorbeurs à partir de 30 % en poids de Hf, 2,0 % en poids de Cr, 0,5 % en poids de Fe, 1 % en poids de Sn, 0,1 % en poids de Si et le reste de Zr et on a obtenu une barre de commande de la même manière qu'à l'exemple 1.

Exemple 7

30 On a obtenu des éléments de blocs sans trous de la même manière qu'à l'exemple 2 à partir de 40 % en poids de Hf, 0,1 % en poids de Ni, 0,3 % en poids de Fe, 1 % en poids de Si, 0,5 % en poids de Nb et le reste de Zr et on a obtenu une barre de commande.

Les caractéristiques des barres de commande des exemples 1 à 7 et de l'exemple comparatif 1, dans lequel la barre de commande était faite en Hf pur, sont indiquées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

| | Capacité d'absorption des neutrons (%) | Résistance à la corrosion (mg/dm^2) |
|----|---|--|
| 05 | Exemple 1 | 120 |
| 10 | Exemple 2 | 130 |
| 15 | Exemple 3 | 145 |
| 20 | Exemple 4 | 120 |
| 25 | Exemple 5 | 120 |
| 30 | Exemple 6 | 120 |
| 35 | Exemple 7 | 60 |
| | Exemple comparatif 1 | 80 |
| | | 240 |

Dans le tableau 1, la capacité d'absorption des neutrons est indiquée en % par rapport à la capacité d'absorption des neutrons obtenue en utilisant une barre de commande classique contenant des tubes absorbeurs en acier inoxydable, remplis de poudre de B_4C , et la résistance à la corrosion est représentée par l'augmentation de la quantité de corrosion obtenue après séjour dans la vapeur à une température de 500°C et sous une pression de 100 bars pendant 24 h.

On comprend facilement à partir des résultats obtenus que la capacité d'absorption des neutrons et la résistance à la corrosion des barres de commande sont toutes deux des caractéristiques supérieures dans les exemples 1 à 6 utilisant l'alliage Hf de la présente invention avec la poudre de B_4C et que la capacité

d'absorption des neutrons de la barre de commande est un peu abaissée, mais la résistance à la corrosion supérieure est obtenue, et les caractéristiques stables peuvent être obtenues pendant une longue durée dans l'exemple 7 n'utilisant pas de poudre de B_4C .
05 Ordinairement, la capacité d'absorption des neutrons nécessaire de la barre de commande peut être différente selon ses portions et la barre de commande de l'exemple 7 peut être convenablement utilisée dans une portion inférieure de la gamme de capacité d'absorption des neutrons nécessaire. En outre, la barre de commande peut 10 également être légère selon la présente invention.

Bien que la présente invention ait été décrite dans ses modes de mise en oeuvre préférés en référence aux dessins annexés, il est évident que la présente invention n'est pas limitée à ses modes de mise en oeuvre préférés et que l'homme de l'art peut y 15 apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écartez du cadre et de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

05 1. Barre de commande pour réacteur nucléaire, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un élément de structure (2, 7, 8) fait d'un alliage consistant essentiellement en 5 à 50 % en poids de hafnium, au moins un ingrédient choisi parmi 0,1 à 5 % en poids de fer, 0,1 à 5 % en poids de nickel, 0,1 à 3 % en poids de chrome, 0,1 à 2 % en poids de niobium et 0,1 à 2 % en poids de molybdène et pratiquement le reste de zirconium.

10 2. Barre de commande selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient également au moins un élément choisi parmi 0,1 à 3 % en poids d'étain et 0,05 à 1 % en poids de silicium.

15 3. Barre de commande selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément de structure comporte au moins une portion creuse contenant de la poudre de B_4C .

20 4. Barre de commande selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément de structure est un tube absorbeur contenant de la poudre de B_4C .

 5. Barre de commande selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément de structure est un élément de bloc.

 6. Barre de commande selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'élément de structure est un élément de bloc.

FIG.1

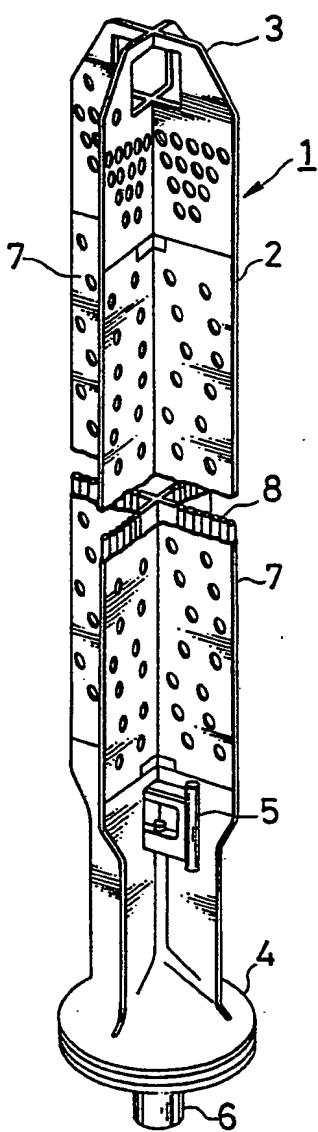


FIG.2

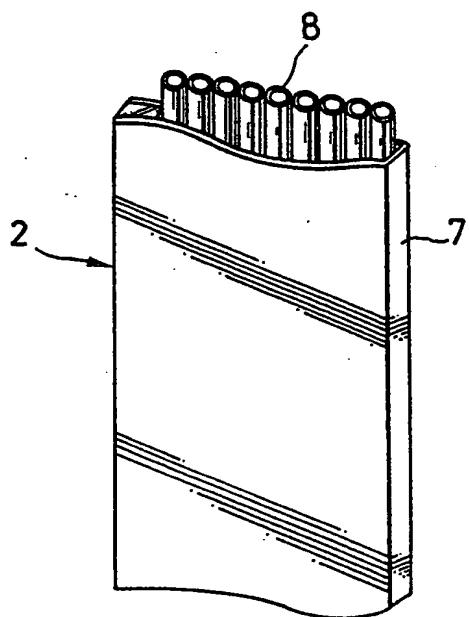
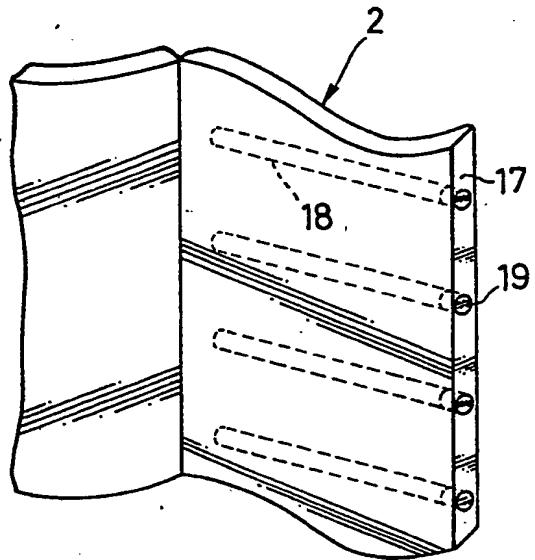


FIG.3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

XP-002261527

C1493105 / 102

AN - 1493105
TI - Electrophysical properties of Zr-Ti and Zr-Hf alloys
AB - The results of a study of the concentration dependences of the magnetic susceptibility chi, Hall coefficient R, electrical resistivity rho and thermo EMF alpha of Zr-Ti and Zr-Hf alloys as well as rho and alpha in the 100-1300K temperature range are presented. The different signs established for the Hall and thermoEMF coefficients in the Zr-Ti alloys and the nature of the concentration dependences of R and alpha for the Zr-Hf alloys are taken to indicate a mixed electron-hole type of conductivity. The change in R and alpha in the Zr-Ti alloy when the content of the second component, be it Zr or Ti, is increased corresponds to a rise in the electron contribution during transfer. The temperature-dependent change in the specific electrical resistivity and the coefficient of thermoEMF is related to an increase in the area of overlap between the Brillouin zone and the Fermi surface (11 Refs.)
IW - Brillouin zones; electrical conductivity of crystalline metals and alloys; Fermi surface; hafnium alloys; Hall effect; magnetic susceptibility; thermoelectric effects in metals and alloys; titanium alloys; zirconium alloys
AW - Zr-Ti; Zr-Hf alloys; concentration dependences; Hall coefficient; electrical resistivity; thermo EMF; Brillouin zone; Fermi surface; magnetic susceptibility; 100 to 1300K; mixed electron hole conductivity
ICC - A7215E; A7215G; A7215J; A7520E
PUB - Izv. Akad. Nauk SSSR Met. (USSR), Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, Nov.-Dec. 1979, USSR
AU - Savin V I ; Lesnaya M I ; Ovdei V N
IRN - ISSN 0568-5303
NR - 6
PG - 195 - 199
DT - J Journal
TC - X Experimental

THIS PAGE BLANK (USPTO)